

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073563

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

G01N 27/419

(21)Application number : 09-106167

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 23.04.1997

(72)Inventor : MURASE TAKAO
USAMI JUN
KON MASAO

(30)Priority

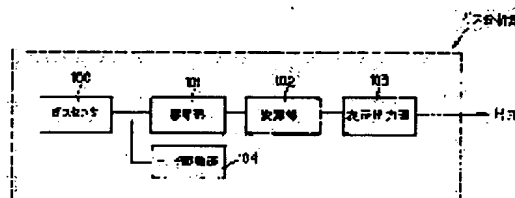
Priority number : 08136610 Priority date : 30.05.1996 Priority country : JP

(54) GAS ANALYZER AND CALIBRATING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform the accurate measurement continuously for a long time with excellent response by performing oxygen pumping for a plurality of processing zones, and operating the pumping current flowing through an electro chemical pumping cell as the value of gas to be measured.

SOLUTION: A gas sensor 100 sucks the oxygen partial pressure of the atmosphere in a plurality of processing zones and detects the pumping current. A driving part 101 performs oxygen pumping in a plurality of the processing zones in the gas sensor 100. An operating part 102 operates the pumping current flowing through the electrochemical pumping as the value of the gas to be measured. A display output part 103 displays the value operated in the operating part 102 or takes out the value to the outside as the electric output. A heater driving part 104 heats the gas sensor 100 to the specified temperature. With this constitution, even if the oxygen concentration in the gas to be measured becomes high, the device is not affected, the response is excellent continuously and the accurate measurement can be performed for a long time. Even in the measurement of the gas component to be measured of low concentration, the high S/N is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-73563

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/416			G 0 1 N 27/46	3 3 1
27/419				3 2 7 E
				3 2 7 P

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

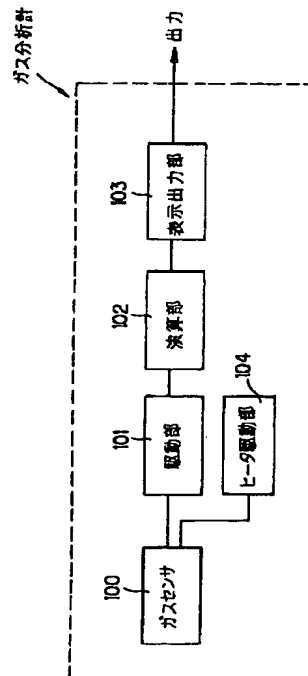
(21)出願番号	特願平9-106167	(71)出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号
(22)出願日	平成 9 年(1997) 4 月23日	(72)発明者	村瀬 隆生 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日 本碍子株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-136610	(72)発明者	宇佐美 諄 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日 本碍子株式会社内
(32)優先日	平 8 (1996) 5 月30日	(72)発明者	近 正雄 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日 本碍子株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 渡邊 一平

(54)【発明の名称】 ガス分析計及びその校正方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 連続的に応答性が良く、長時間正確な測定を可能とし、低濃度の被測定ガス成分の測定に際しても高いS/N比が得られ、大きな信号変化を得ることの出来るガス分析計及びその校正方法を提供する。

【解決手段】 ガスセンサ100と、ガスセンサ100における第一乃至第三の処理ゾーンを酸素ポンピングするための駆動部101と、第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を被測定ガス値に演算する演算部102と、演算部102にて演算された値を表示するか、もしくは電気的出力として外部へ取り出す表示出力部103と、ガスセンサ100を所定温度に加熱するヒータ駆動部104とを備えたガス分析計である。また、複数の既知の被測定ガス成分を標準ガスとし、これに対するポンピング電流を検量線として校正するガス分析計の校正方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を所定の酸素分圧に制御せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元及至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を検出するガスセンサと、該ガスセンサにおける前記第一乃至第三の処理ゾーンを酸素ポンピングするための駆動部と、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を被測定ガス値に演算する演算部と、該演算部にて演算された値を表示するか、もしくは電気的出力として外部へ取り出す表示出力部と、該ガスセンサを所定温度に加熱するヒータ駆動部と、を備えたことを特徴とするガス分析計。

【請求項2】 被測定ガス成分が NO_x である請求項1記載のガス分析計。

【請求項3】 更に、第一の処理ゾーンでのポンピング電流、第二の処理ゾーンでのポンピング電流を演算部に導き、該演算部にて演算して、被測定雰囲気中の酸素量、若しくは不足酸素量、あるいは当量を演算出力する請求項1又は2記載のガス分析計。

【請求項4】 被測定雰囲気中の酸素量若しくは不足酸素量の値、あるいは当量値により、測定した NO_x を補正する請求項3に記載のガス分析計。

【請求項5】 少なくとも駆動部をガスセンサと一体的に構成した請求項1～4のいずれかに記載のガス分析計。

【請求項6】 外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を所定の酸素分圧に制御せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその

後、第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元及至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を検出するガスセンサを用いたガス分析計の校正方法であって、

複数の既知の被測定ガス成分を標準ガスとし、これに対するポンピング電流を検量線として校正することを特徴とするガス分析計の校正方法。

【請求項7】 既知の被測定ガス成分として、被測定ガス成分の他に、少なくとも H_2 、 O 又は CO_2 を含む標準ガスを用いる請求項6記載のガス分析計の校正方法。

【請求項8】 検量線測定の前に、ガスセンサの温度を、稼働温度より 50°C 以上一定時間高めた後、稼働温度に戻して、標準ガスによる検量線を作成する請求項6又は7記載のガス分析計の校正方法。

【請求項9】 検量線測定の前に、ガスセンサを駆動部より切り離し、第一～第三の処理ゾーンの各電極対間に変換電源を接続し、 1Hz 以上の交番電流を一定時間流した後、ガスセンサを駆動状態に戻し、標準ガスによる検量線を作成する請求項6～8のいずれかに記載のガス分析計の校正方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 NO_x などの測定すべきガス成分が結合酸素を有するものを測定するガス分析計及びその校正方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、被測定ガス中の所望のガス成分の濃度を知るために、各種の測定方法や装置が提案されてきており、例えば、燃焼ガス等の被測定ガス中の NO_x を測定する方法としては、 Rh の NO_x 還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質上に Pt 電極及び Rh 電極を形成せしめてなるセンサを用いて、それら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。しかし、そのようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、 NO_x の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすい。又、 NO_x の還元性を引き出すためには、 CO 等の還元ガスが必須となることから、一般に大量の NO_x が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 CO の発生量が NO_x の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定が出来ないという欠点があった。

【0003】 又、 Pt 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなる一組の電気化学的ポンプセルとセンサセル、及び Rh 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなるもう一組の電気化学的ポンプセルとセンサセルを組

合せ、各々のポンプ電流値の差により、 NO_x を測定する方式が、特開昭63-38154号公報や特開昭64-39545号公報等で明らかにされている。更に、特開平1-277751号公報や特開平2-1543号公報等には、一対の電気化学的ポンプセルとセンサセルを二組用意し、一方の組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 NO_x が還元されない酸素分圧下で、限界ポンプ電流を測定すると共に、他方の組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 NO_x が還元される酸素分圧下で限界ポンプ電流を測定し、それら限界ポンプ電流の差を求めたり、一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサを用い、被測定ガス中の酸素分圧を NO_x が還元される酸素分圧と還元され得ない酸素分圧とに切り換えて、限界電流の差を測定する方法が提案されている。

【0004】 しかしながら、前述の NO_x 測定方式において、通常、限界電流の値は、大量に含まれる酸素による電流が大部分を占め、目的とする NO_x に基づく電流は極めて小さいことから、二つの大きな電流値の差より、 NO_x に相当する小さな電流値を求めることになる。このため、一組のセンサを切り換えて測定する場合は、連続測定が出来なかったり、応答性や精度が劣る等という問題が生じる。又、二組のセンサを用いる場合は、被測定ガス中の酸素濃度が大きく変化すると、測定値に誤差が生じ易く、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化する場合には、使用できない。これは、一方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性と他方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性が、それぞれ異なるためである。

【0005】 更に、二組のセンサの特性の経時変化に差が生じると、それがそのまま誤差となり、長時間の使用に耐えない欠点もあった。このように、被測定ガス中に存在する酸素は、 NO_x やそれ以外の他の被測定ガス成分の測定に際して、測定精度の低下等といった問題の原因となっている。

【0006】 このため、本発明者らは、上記の問題を解消すべく、特願平7-48551号において、被測定ガス中の NO_x 等の結合酸素を有する被測定ガス成分を、直列的に配してなる第一及び第二の電気化学的ポンプセルを利用して、被測定ガス中の酸素濃度あるいはその変化に影響を受けることなく、連続的に応答性がよく、且つ長時間正確に測定可能とした新しい測定方法を提案した。

【0007】 この新しい測定方法は、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、それぞれ所定の拡散抵抗の下に、第一及び第二の処理ゾーンへ順次導き入れ、まず、第一の処理ゾーンにおいて、雰囲気中の酸素を第一の電気化学的ポンプセルにて所定の酸素分圧に制御し、第二の処理ゾーンにおいて前記被測定ガス成分量の

測定に実質的に影響が無い低い酸素分圧値に制御する一方、第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分を還元及至は分解せしめ、その際に発生する酸素を、第三の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて汲み出すことにより、かかる第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より、被測定ガス中の被測定ガスの成分量を求めるようにしたものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記した測定方法の更なる改良にかかるものであり、その目的とするところは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなっても、それに影響を受けることなく、連続的に応答性が良く、且つ長時間正確な測定を可能とするとともに、低濃度の被測定ガス成分の測定に際しても高いS/N比が得られ、且つ大きな信号変化を得ることの出来るガス分析計及びその校正方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を所定の酸素分圧に制御せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元及至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を検出するガスセンサと、該ガスセンサにおける前記第一乃至第三の処理ゾーンを酸素ポンピングするための駆動部と、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を被測定ガス値に演算する演算部と、該演算部にて演算された値を表示するか、もしくは電気的出力として外部へ取り出す表示出力部と、該ガスセンサを所定温度に加熱するヒータ駆動部とを備えたガス分析計、が提供される。

【0010】 本発明においては、第一の処理ゾーンでのポンピング電流、第二の処理ゾーンでのポンピング電流を演算部に導き、該演算部にて演算し、被測定雰囲気中の酸素量、若しくは不足酸素量、あるいは当量を演算出力することが好ましい。更に、被測定ガス成分は NO_x であり、演算出力した酸素量若しくは不足酸素量の値、あるいは当量値により、測定した NO_x を補正すること

が好ましい。尚、少なくとも駆動部がガスセンサと一体的に構成されていることが好ましい。

【0011】 また、本発明によれば、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を所定の酸素分圧に制御せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を検出するガスセンサを用いたガス分析計の校正方法であって、複数の既知の被測定ガス成分を標準ガスとし、これに対するポンピング電流を検量線として校正するガス分析計の校正方法が提供される。

【0012】 本発明の校正方法においては、既知の被測定ガス成分として、被測定ガス成分の他に、少なくとも H_2 、 O_2 又は CO_2 を含む標準ガスを用いることが好ましい。また、検量線測定の前に、ガスセンサの温度を稼働温度より $50^\circ C$ 以上一定時間高めた後、稼働温度に戻して、標準ガスによる検量線を作成することが好ましく、更に、検量線測定の前に、ガスセンサを駆動部より切り離し、第一〜第三の処理ゾーンの各電極対間に交番電源を接続後、 1 Hz 以上の交番電流を一定時間流した後、ガスセンサを駆動状態に戻し、標準ガスによる検量線を作成することが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のガス分析計を詳細かつ具体的に説明する。まず、本発明のガス分析計を構成する構成要素であるガスセンサについて詳しく説明する。

【0014】 図3は、本発明のガス分析計を構成する構成要素の NO_x センサの一例を示す構成図であって、図3(a)は平面説明図であり、図3(b)は、図3(a)のA-A断面図における要部拡大説明図である。図3に示すように、2は細長な長尺の板状体形状を呈するセンサ素子であって、センサ素子2は、図3(b)より明らかなように、緻密な気密の複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層4a、4b、4c、4d、4e、4fを含んで積層せしめられてなる一体構造の板状体とされている。尚、各固体電解質層4a〜4fは、何れも、ジルコニア磁器等の公知の酸素イオン伝導性の固体電解質

材料を用いて形成されることとなる。そして、この一体構造のセンサ素子2は、従来と同様に、未焼成の固体電解質の積層物を一体焼成することにより製造されることとなる。

【0015】 そして、かかる一体構造のセンサ素子2内には、それぞれ、矩形形状の平面形態を呈する第一の内部空所6、第二の内部空所7及び第三の内部空所8が、素子先端側に該第一の内部空所6が位置し、素子基端側には該第三の内部空所8が位置するようにして、外部から区画された形態にて、別個に形成され、それぞれ、第一の処理ゾーン、第二の処理ゾーン及び第三の処理ゾーンを構成しているとともに、それら第一、第二及び第三の内部空所6、7、8とは独立した形態において且つ上下に重なり合う形態において、基準ガス存在空所としての基準空気導入通路10がセンサ素子2の長手方向に延びるように設けられ、また該基準空気導入通路10は、センサ素子2の基部側の端部において開口し、大気に連通せしめられるようになっている。尚、ここでは、第一、第二、第三の内部空所6、7、8は、固体電解質4bに形成された対応する空所が上下の固体電解質層4a、4cにて覆蓋されることによって、略同一平面上に位置する状態において形成されており、また基準空気導入通路10は、固体電解質層4dに形成された対応する空所が固体電解質4c、4eにて上下から覆蓋されることによって、形成されている。

【0016】 また、第一の内部空所6を外部の被測定ガス存在空間に連通せしめる第一の拡散律速手段たる第一の拡散律速通路12が、固体電解質4bを切り欠いて、センサ素子2の先端部に開口するように設けられており、この第一の拡散律速通路12を通じて、所定の拡散抵抗の下に、被測定ガス成分として NO_x を含む被測定ガスが、第一の内部空所6内に導き入れられるようになっている。更に、第一の内部空所6と第二の内部空所7との間に位置する固体電解質層4b部分や、第二の内部空所7と第三の内部空所8との間に位置する固体電解質層4b部分にも、それぞれ、溝状の切欠きが設けられて、それぞれ、第二、第三の拡散律速手段を構成する第二、第三の拡散律速通路13、14が形成されている。尚、これら第二、第三の拡散律速通路13、14内には、アルミナ等からなる多孔質体が充填、配置されて、それら通路の拡散抵抗が前記第一の拡散律速抵抗12における拡散抵抗よりも大きくされている。そして、第二の拡散律速通路13を通じて、第一の内部空所6内の雰囲気が、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所7内に導き入れられるようになっており、更に、第二の内部空所7内の雰囲気が、所定の拡散抵抗の下に、第三の内部空所8内に導かれるようになっている。

【0017】 固体電解質膜4aの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第一内側ポンプ電極16が設け

られ、更に該第一内側ポンプ電極16に対応する固体電解質層4aの外面部位には、それに接するように、同様な矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第一外側ポンプ電極18が設けられており、それら電極16、18と固体電解質層4aとによって第一の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に、外部の可変電源20にて、所望の電圧を印加せしめ、第一外側ポンプ電極18から第一内側ポンプ電極16の方向に電流を流すことによって、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素を外部の被測定ガス存在空間に汲み出し得るとともに、逆に電流を流すことにより外部の被測定ガス存在空間から酸素を汲み入れ得ようになっている。尚、多孔質サーメット電極は、Pt等の金属と ZrO_2 等のセラミックスとから構成されることとなるが、被測定ガスに接触する第一の内部空所6内に配置される第一内側ポンプ電極16は、被測定ガス中の NO_x 成分の還元性を弱めた或は還元性のない金属を用いる必要があり、例えばPt-Au合金と ZrO_2 とのサーメットにて構成されていることが好ましい。

【0018】 更に、固体電解質層4cの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、第一内側ポンプ電極16と同様な多孔質サーメット電極からなる測定電極22が設けられ、又、該固体電解質層4cの基準空気導入通路10内の露呈する部分には、それに接して、第一外側ポンプ電極18と同様な多孔質サーメット電極からなる基準電極24が設けられており、それら測定電極22と基準電極24と固体電解質膜4cとによって、酸素分圧検出手段としての電気化学的セル、即ち電気化学的センサセルが構成され、周知のように、第一の内部空所6内の雰囲気と基準空気導入通路10内の基準空気（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極22と基準電極24との間に発生する起電力を、電位差計26にて測定することにより、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧が検出されるようになっている。そして、この電位差計26にて検出された、第一の内部空所6内における雰囲気中の酸素分圧の値に基づいて、可変電源20の電圧が制御され、よって第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第二の内部空所7において酸素分圧の制御を行い得るに充分な低い所定の値となるように、第一の電気化学的ポンプセルのポンプ作動が制御されるようになっている。

【0019】 一方、第二の内部空所7内に位置するように、固体電解質層4c上には、それに接して、第一内側ポンプ電極16と同様な多孔質サーメット電極からなる第二内側ポンプ電極28が設けられており、また、この内側ポンプ電極28に対応する固体電解質層4cの基準空気導入通路10内に露呈する部分には、第一外側ポンプ電極18と同様な多孔質サーメット電極からなる第二外側ポンプ電極30が設けられ、それら内側ポンプ電

極28と外側ポンプ電極30と固体電解質層4cとによって、第二の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この第二の電気化学的ポンプセルの二つの電極28、30間に、外部の直流電源32にて所望の電圧を印加せしめ、第二外側ポンプ電極30側より第二内側ポンプ電極28側に電流を流すことによって、第二の内部空所7内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(NO_x)が還元及至は分解され得ない状況下において、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない、低い酸素分圧値に制御されるようになっている。

【0020】 更に、第三の内部空所8内において、そこに露呈する固体電解質層4c部分には、それに接して、矩形形状の第三内側ポンプ電極36が設けられている。この第三内側ポンプ電極36は、被測定ガス成分たる NO_x を還元し得る金属であるRhとセラミックスとしての ZrO_2 とからなる多孔質サーメットにて構成され、これにより、第三の内部空所8内の雰囲気中に存在する NO_x を還元せしめ得る NO_x 還元触媒として機能する一方、内側ポンプ電極36に対応して、基準空気導入通路10内に配置された第三外側ポンプ電極38との間に、直流電源34により一定電圧が印加せしめられることによって、第三の内部空所8内の雰囲気中の酸素を基準空気導入通路10内に汲み出すようになっている。従って、ここでは、第三内側ポンプ電極36と第三外側ポンプ電極38と固体電解質層4cとによって、第三の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この電気化学的ポンプセルのポンプ作動によって流れるポンプ電流は、電流計40によって検出されるようになっている。尚、前記した定電圧（直流）電源34は、第三の拡散律速通路14による制限された NO_x 流入下において、第三の電気化学的ポンプセルにての NO_x 分解時に生成した酸素のポンピングに対して、限界電流を与える大きさの電圧を印加することができるようになっている。

【0021】 尚、センサ素子2内には、固体電解質層4e、4fにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱せしめられるヒータ42が埋設されている。又、このヒータ42の上下面には、図示はされていないが、固体電解質層4e、4fとの電氣的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミックス層が薄層において形成されている。そして、ヒータ42は、図3

(b)に示すように、第一の内部空所6から第三の内部空所8の全体に亘って配設されており、これによって、それら内部空所6、7、8が、それぞれ、所定の温度に加熱されることにより、第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルは勿論、電気化学的センサセルも、それぞれ、所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0022】 従って、このような構成のセンサ素子2にあっては、その先端部側が、被測定ガス存在空間内に配置されるのであり、これによって、被測定ガスは、セ

ンサ素子2に設けられた第一の拡散律速通路12を通して、所定の拡散抵抗の下に、第一の内部空所6内に導き入れられる。そして、第一の内部空所6内に導かれた被測定ガスは、第一の電気化学的ポンプセルを構成する二つの電極16、18間に所定の電圧が印加せしめられることによって惹起される酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値になるように制御される。

【0023】 尚、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を所定の値とするためには、よく知られているネルンストの式に基づいて、電気化学的センサセルにおける測定電極22と基準電極24との間の起電力を電位差計26にて測定し、第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に印加する電圧(可変電圧20)を制御する手法が採用される。即ち、第一の内部空所6における所定酸素濃度と基準空気中の酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第一の電気化学的ポンプセルの電圧を制御すればよい。ここで、第一の拡散律速通路12は、第一の電気化学的ポンプセルに電圧を印加した際、被測定ガス中の酸素が測定空間(第一の内部空所6)に拡散流入する量を絞り込み、第一の電気化学的ポンプセルに流れる電流を抑制する働きをしている。なお、被測定ガス中の酸素濃度が所定以上に高い場合には、第一の電気化学的ポンプセルの酸素ポンピング作用により酸素を汲み出し、一方、被測定ガス中の酸素濃度が所定以上に低い、あるいはゼロの場合には、第一の電気化学的ポンプセルの酸素ポンピング作用により外部空間から酸素を汲み入れして、第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を所定の酸素分圧に制御することになる。

【0024】 また、第一の内部空所6内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更に、ヒータ42による加熱環境下においても、内側ポンプ電極16や測定電極22にて雰囲気中の NO_x が還元されない酸素分圧下の状態、例えば、 $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。ただし、第一の内部空所6内において、被測定ガス(雰囲気)中の NO_x が還元されると、後の第三の内部空所8内での NO_x の正確な測定が出来なくなるからであり、この意味において、第一の内部空所6内において、 NO_x の還元に関与する成分(ここでは、内側ポンプ電極16や測定電極22の金属成分)にて NO_x が還元され得ない状況を形成する必要があるのである。

【0025】 このため、第二の内部空所7に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い酸素分圧値にすることが出来るように、第二の電気化学的ポンプセル(4c、28、30)を設けて、このポンプ作動により、第一の内部空所6から導き入れられる雰囲気中の酸素分圧が、被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、第二の内部空所7内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、これにより、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができ

る。

【0026】 尚、この第二の内部空所7内においても、第一の内部空所6内と同様に、外部の被測定ガスによる加熱やヒータ42による加熱環境下において、第二内側ポンプ電極28にて、雰囲気中の NO_x が還元されない酸素分圧下の状態が形成されている。このため、第二内側ポンプ電極28にあっても、第一内側ポンプ電極16や測定電極22と同様に、被測定ガスに対する還元性のない、若しくは還元性を弱めた電極材質が用いられることとなる。

【0027】 上記のようにして、第二の内部空所7内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第三の拡散律速通路14を通して、所定の拡散抵抗の下に、第三の内部空所8内に導かれる。そして、この第三の内部空所8内に導き入れられた被測定ガスは、第三の電気化学的ポンプセルを構成する第三内側ポンプ電極36と第三外側ポンプ電極38との間に、酸素が第三の内部空所8から基準空気導入通路10側に汲み出される方向に、所定の電圧が印加せしめられることによって、酸素のポンピング作用を受け、これにより、第三の内部空所8においては、特に、第三内側ポンプ電極36の三相界面において、更に酸素濃度が低下せしめられ、 NO_x 還元触媒としても機能する内側ポンプ電極36の周りにおいて、 NO_x が還元される状態に制御される。このとき、第三の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、第三の内部空所8に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第二の内部空所7内の雰囲気中の酸素濃度と第三内側ポンプ電極36にて NO_x が還元されて発生した酸素濃度との和に比例した値となるのであるが、第二の内部空所7内の雰囲気中の酸素濃度は、第二の電気化学的ポンプセルにて一定に制御されていることから、第三の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、 NO_x の濃度に比例することとなる。そして、その NO_x の濃度は、第三の拡散律速通路14にて制限される NO_x の拡散量に対応しているのであり、かくして NO_x 濃度の測定が可能となる。

【0028】 図4は、本発明のガス分析計を構成する構成要素の NO_x センサの変形例を示す断面説明図である。図4に示す変形例においては、図3の例と異なり、第二の内部空所7と第三の内部空所8とが一体化されて、一つの細隙な平坦空間からなる合体内部空所9とされ、そこに、第二内側ポンプ電極28及び第三内側ポンプ電極36が配されており、かつ、基準空気導入通路10内に配置される電気化学的センサセルの基準電極24と、第二の電気化学的ポンプセルにおける第二外側ポンプ電極30と、第三の電気化学的ポンプセルにおける第三外側ポンプ電極38とが、一つの共通極44にて構成されているところに特徴がある。

【0029】 この変形例では、合体内部空所9は、第二の処理ゾーンと第三の処理ゾーンを含んで構成され、第二の拡散律速通路13を通して第一の内部空所6から

導き入れられた被測定ガスは、合体内部空所9の入口側部位に配された第二内側ポンプ電極28、第二外側ポンプ電極30、及び固体電解質層4a、4b、4cにて構成される第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンプ作用を受けることにより、低い一定の酸素分圧値に制御せしめられる一方、かかる合体内部空所9の細隙な平坦空間にて規定される所定の拡散抵抗の下に拡散して、該合体内部空所9の奥側部位に配置された第三の電気化学的ポンプセルに至り、そこで、被測定ガス成分たる NO_x の還元が第三内側ポンプ電極36にて行なわれるとともに、かかる第三内側ポンプ電極36から第三外側ポンプ電極38への酸素の汲み出しが行なわれることにより、第三の電気化学的ポンプセルのポンプ電流が電流計40にて検出される。

【0030】 次に、上記したようなガスセンサを組み込んだ本発明に係るガス分析計を説明する。図1は、本発明に係るガス分析計の構成の一例を示すブロック図であり、本発明に係るガス分析計は、ガスセンサ100と、このガスセンサ100を酸素ポンピングする駆動部101と、ガスセンサ100の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を被測定ガス値に演算する演算部102と、演算部102にて演算された値を表示するか、もしくは電気的出力として外部へ取り出す表示出力部103と、ガスセンサ100を所定温度に加熱するヒータ駆動部104とから基本的に構成されている。

【0031】 ここで、演算部102においては、第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流を被測定ガス値に演算する機能を有するが、演算部102では、更に、第一の処理ゾーンでのポンピング電流(I_{p1})、第二の処理ゾーンでのポンピング電流(I_{p2})を導入して、該演算部102にて演算することにより、被測定ガス中の酸素量、若しくは不足酸素量、あるいは当量を演算出力することが好ましい。ここで、被測定ガスの当量としては、具体的には、酸素過剰率(ラムダ値)、または空燃比(A/F 値)を挙げることができる。これは、($A * I_{p1} + B * I_{p2} + C * I_{p3}$)が被測定ガス中の全酸素量に比例することに基づき、求めることができる。なお、A、B、Cはそれぞれ定数で、 I_{p3} は第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンピング電流、即ち、第三の処理ゾーンでのポンピング電流である。

【0032】 そして、本発明においては、被測定ガス中の酸素量若しくは不足酸素量の値、あるいは当量値により、被測定ガス中の NO_x 濃度を補正することが好ましい。この場合、 NO_x 濃度を補正するための酸素量、不足酸素量、あるいは当量(酸素過剰率、空燃比など)として、($I_{p1} + I_{p2} + I_{p3}$)に基づいて演算された値を用いることが好ましく、簡便的には(I_{p1})あるいは($I_{p1} + I_{p2}$)に基づいて演算された値を用いても良い。例えば、第三の処理ゾーンでのポンピン

グ電流(I_{p3})は、被測定ガス中の酸素濃度に依存する。図6に示すように、被測定ガス中の酸素濃度により、被測定ガス中の NO_x 濃度が高い場合には、多少変動する。そこで、予め、ポンピング電流(I_{p3})と被測定ガス中の酸素濃度との依存度を測定し、この測定データを演算部102に取り込んでおいて、被測定ガス中の NO_x 濃度を補正することが好ましい。尚、図6では酸素依存性についての補正を例として説明したが、他の例として横軸を当量(酸素過剰率、空燃比など)とすれば、還元性ガス、中性ガス、酸化性ガスにおける NO_x 濃度測定値の依存性を補正することも可能である。

【0033】 図2は、本発明に係るガス分析計の構成の他の例を示すブロック図である。図2に示すガス分析計では、ガスセンサと、演算部などの受信器ユニットが離れている場合の構成を示しており、ガスセンサ100と、ガスセンサ100を酸素ポンピングする駆動部101と、駆動部101により得られるポンピング電流を増幅する増幅器105とを一体的に配置して、センサプローブ110を構成しており、このセンサプローブ110から離れた位置において、演算部102、表示出力部103及びヒータ駆動部104とからなる受信器ユニット120が配設されている。

【0034】 図5は、図2にブロック図として示したガス分析計を具体化したガス分析計である。図5において、ガス分析計50は、被測定ガス導入部60と NO_x 検出部70とから構成されている。被測定ガス導入部60において、円筒形状のプローブ62の先端側方には、ガス取入口63とガス排出口64とが形成されている。ガス取入口63とガス排出口64には、それぞれ格子65、66が所定間隔で設けられている。プローブ62内には、フランジ67aを有する内管67をプローブ62と同心円状に設けている。そして、図中矢印で示すように、ガス取入口63から取り入れられる被測定ガスは内管67の内部を通り侵入し、内管67の端部で内管67とプローブ62との間を戻り、ガス排出口64からプローブ62外へ排出される。

【0035】 NO_x 検出部70は、検出部本体72内に NO_x センサユニット73を収納して構成されている。 NO_x センサユニット73は、板状の NO_x センサ74を一端に露出させて設けるとともに、他端には NO_x センサ74の外部との電気的接続を取るのに使用される端子台75をネジ込み等の手段により一体化して設けている。検出部本体72の端部の外周部には、被測定ガス導入部60と NO_x 検出部70とを接続するためのフランジ77を設けている。検出部本体72の中間部には、校正ガスを NO_x センサ74に供給するための校正ガス取入口78を設ける。また、検出部本体72の NO_x センサ74を設けた端部と反対側の端部には、端子台75を収納するためのフランジ79と蓋80とを設けている。そして、フランジ79の側面には、端子台75か

らの電極など(後述の駆動部等の配線)を外部へ導出するための配線口81を設けている。又、 NO_x センサユニット73には、測定ガスが端子台75へ漏れないようにOリング82によるガスシール部が設けられている。なお、端子台75には、端子台75と NO_x センサユニット73を NO_x 検出部70に固定する端子ネジ86が取り付けられている。

【0036】 この端子台75には、増幅器を含む駆動部85が備えられ、この駆動部85は、演算部、表示出力部等を含む受信器90に電気的に接続され、 NO_x センサ74のポンピングや、所定の演算及び表示・出力が行われるようになっている。このように、駆動部をガスセンサの近傍に一体的に構成することにより、駆動部におけるポンピング電流を増幅器にて増幅して演算部に導くことによって、電気的ノイズを低減することができる。

【0037】 また、本発明のガス分析計においては、複数の既知の被測定ガス成分量に対するポンピング電流(I_{p3})を測定し、検量線を作成して、本ガス分析計を校正することが好ましい。すなわち、ガス分析計の演算部内に、複数の既知の被測定ガス成分量に対するポンピング電流(I_{p3})のデータを蓄積し、このデータに基づき、目的とする被測定ガス成分のポンピング電流(I_{p3})から被測定ガス成分量への変換、校正を行うようにする。例えば、図7に示すように、a、b、cという各濃度の校正ガス(標準ガス)を用いて測定を行い、その時のポンピング電流(I_a 、 I_b 、 I_c)をそれぞれ求め、検量線を作成することにより、行うことができる。検量線は、1次直線、あるいは複次曲線などとなり、演算部において、自動的に検量線を作成することも可能である。また、先に記載した酸素依存性あるいは当量依存性も測定して、検量線の補正を行うことは更に好ましいことである。

【0038】 本発明のガス分析計は、上記のように検量線を用いて校正することが好ましいが、その際に用いる既知の被測定ガス成分(校正ガス)として、当該既知の被測定ガス成分の他に、少なくとも H_2 、 O 、 CO_2 のいずれか1種類のガス成分を含むガスを用いることが好ましい。すなわち、図8に示すように、 H_2 、 O または CO_2 を含まない校正ガスを用いると、固体電解質の発生起電力が低くなって、ポンピング電流(I_{p3})が増大し、時には不安定になり、測定すべきガス濃度の数値に対する信頼性が低下することが生じる。一方、少なくとも H_2 、 O 、 CO_2 のいずれか1種類のガス成分を含む校正ガスを用いると、ポンピング電流(I_{p3})が安定する。この理由は不明であるが、固体電解質の電極の表面状態の変化、あるいは安定化によるものと推定される。 H_2 、 O 、 CO_2 の添加量としては、それぞれ又は含量で、0.1vol%以上が望ましく、1vol%以上が更に望ましい。

【0039】 また、本発明のガス分析計においては、使用前あるいは使用後の所定期間に、電気化学的ポンプセルを構成する固体電解質の電極上に、 CO 、 OH あるいは被毒性物質が過剰に吸着し、ガス分析計の分析精度を低下させることがある。そこで、ガス分析計において、検量線を測定する前に、固体電解質の電極から被毒性物質等を脱離させて、電極を正常状態にして校正することが好ましい。脱離方法としては、大別して、センサの高温化と強制通電が挙げられる。すなわち、電気化学的ポンプセルを備えたセンサをその稼動温度より50℃以上に、一定時間高めた後、稼動温度に戻して、校正ガスによる検量線の作成を行う方法が、好ましく用いられる(センサの高温化方法)。ここで、センサを高温化に保持する時間は、約10分程度で十分である。又、センサの強制通電方法としては、センサを駆動部から切り離し、第一〜第三の処理ゾーンの各電極対間に変換電源を接続し、例えば、1Hz以上の交番電流を一定時間流した後、センサを駆動状態に戻し、校正ガスによる検量線の作成を行う方法も好ましく用いられる。ここで、交番電流を流す時間は約10分程度で十分である。

【0040】 以上、本発明を具体的に説明してきたが、本発明が、当業者の知識に基づいて種々の変更、修正、改良等を加えた態様において実施され得ることは言うまでもないことであり、更に、そのような実施の態様が、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、本発明の範ちゅうに属するものであることが理解されるべきである。

【0041】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のガス分析計及び校正方法によれば、目的とする NO_x などの被測定ガスの濃度に対応する安定したポンピング電流や起電力を得ることができ、被測定ガス成分濃度を正確に測定することができる。また、被測定ガスの酸素濃度が高くなっても、それに影響を受けることなく、連続的に応答性が良く、且つ長時間正確な測定が可能で、しかも低濃度の被測定ガス成分の測定に際しても高いS/N比が得られ、大きな信号変化を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るガス分析計の構成の一例を示すブロック図である。

【図2】 本発明に係るガス分析計の構成の他の例を示すブロック図である。

【図3】 本発明のガス分析計を構成する構成要素の NO_x センサの一例を示す構成図で、(a)は平面説明図、(b)は(a)のA-A断面図における要部拡大説明図である。

【図4】 本発明のガス分析計を構成する構成要素の NO_x センサの変形例を示す断面説明図である。

【図5】 図2にブロック図として示したガス分析計を具体化したガス分析計である。

【図6】 被測定ガス中の酸素濃度とポンピング電流 (I_{p3}) との関係を示すグラフである。

【図7】 検量線を示すグラフである。

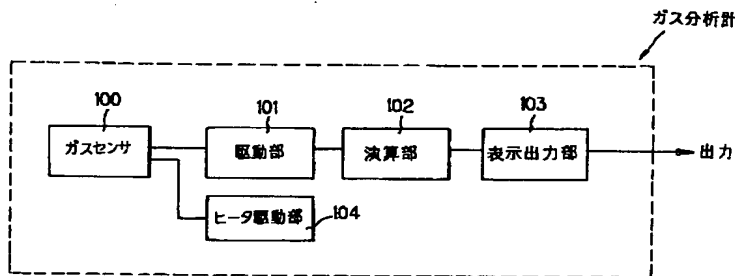
【図8】 校正ガス中の H_2O 、 CO_2 の含有量とポンピング電流 (I_{p3}) の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

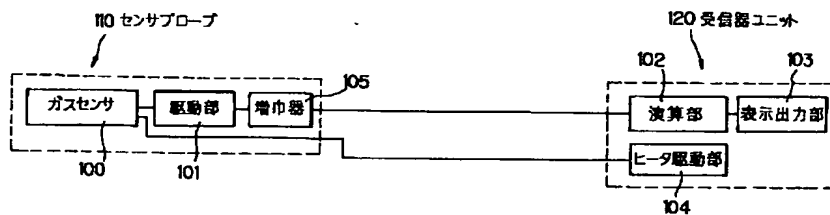
2…センサ素子、4a、4b、4c、4d、4e、4f…固体電解質層、6…第一の内部空所、7…第二の内部空所、8…第三の内部空所、9…合体内部空所、10…基準空気導入通路、12…第一の拡散律速通路、13…第二の拡散律速通路、14…第三の拡散律速通路、16…第一内側ポンプ電極、18…第一外側ポンプ電極、20…可変電源、22…測定電極、24…基準電極、26…電位差計、28…第二内側ポンプ電極、30…第二外

側ポンプ電極、36…第三内側ポンプ電極、38…第三外側ポンプ電極、42…ヒータ、44…共通極、50…ガス分析計、60…被測定ガス導入部、70… NO_x 検出部、62…プローブ、63…ガス取入口、64…ガス排出口、67a…フランジ、67…内管、72…検出部本体、73… NO_x センサユニット、74… NO_x センサ、75…端子台、77…フランジ、78…校正ガス取入口、79…フランジ、80…蓋、81…配線口、82…Oリング、85…駆動部、86…端子ネジ、90…受信器、100…ガスセンサ、101…駆動部、102…演算部、103…表示出力部、104…ヒータ駆動部、105…増幅器、110…センサプローブ、120…受信器ユニット。

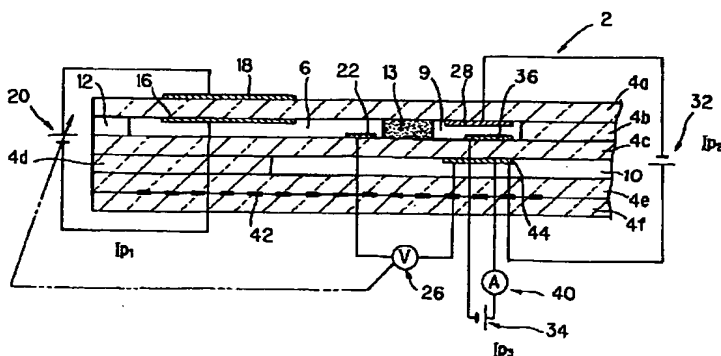
【図1】



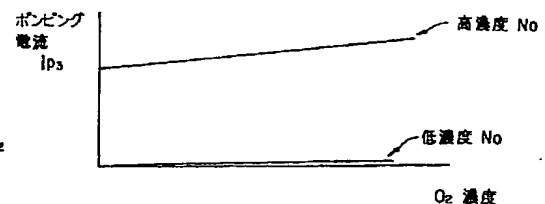
【図2】



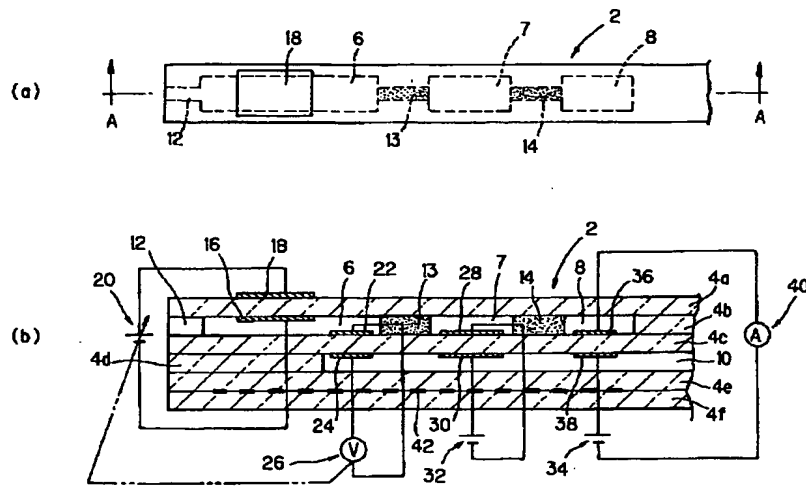
【図4】



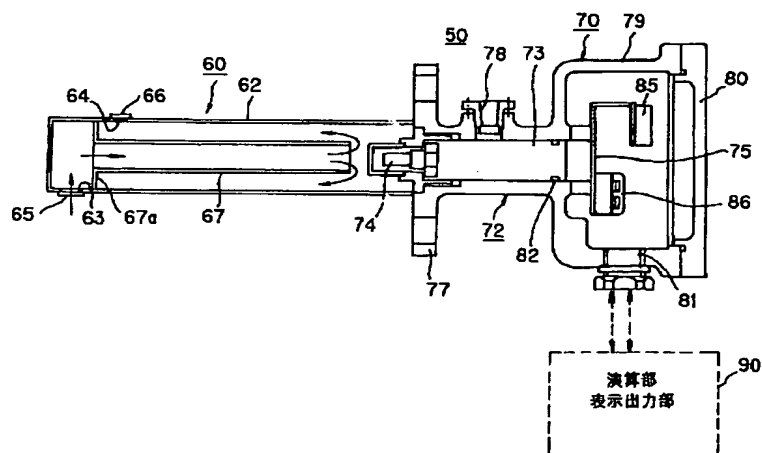
【図6】



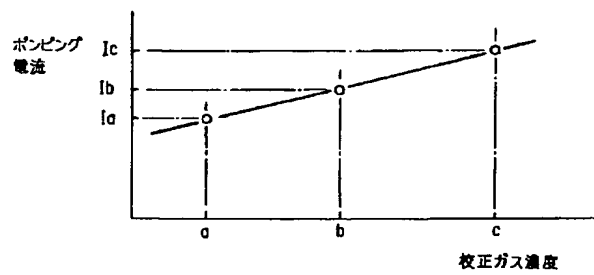
【図3】



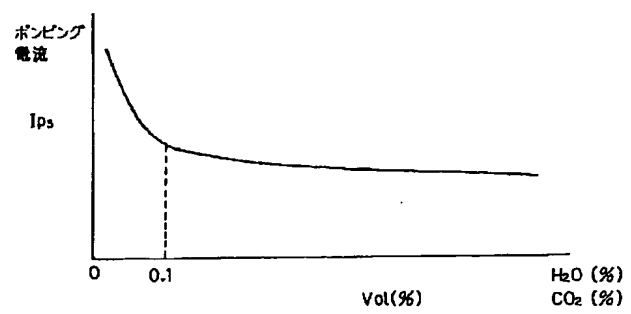
【図5】



【図7】



【図8】



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] The measured gas containing the measured gas constituents which are characterized by providing the following and which have the hemoglobin bound oxygen which should be measured from external measured gas existence space is led to the bottom of a predetermined diffused resistor in the first processing zone, and it is the processing zone of this first. After making predetermined oxygen tension control the oxygen tension of the atmosphere in the processing zone of this first by pumping operation of the oxygen by the first electrochemical pump cell, In the second processing zone the bottom of a predetermined diffused resistor -- the second processing zone -- leading -- putting in -- this -- By pumping out oxygen in the second electrochemical pump cell, furthermore, the oxygen tension of this atmosphere In the third processing zone it controls to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement of the amount of measured gas constituents substantially -- making -- further -- the after that and third processing zone -- leading -- this -- this -- pumping out the oxygen which reduction **** makes decompose the aforementioned measured gas constituents in the atmosphere drawn from the second processing zone, and is generated in that case in the third electrochemical pump cell -- this -- the gas sensor which detects the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell The mechanical component for carrying out the oxygen pumping of the aforementioned first or third processing zone in this gas sensor. this -- the operation part which calculates the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell to a measured gas value

The display-output section which displays the value calculated in this operation part, or is taken out to the exterior as electrical output, and the heater mechanical component which heats this gas sensor to predetermined temperature.

[Claim 2] measured gas constituents -- NOX it is -- gas analyzer according to claim 1

[Claim 3] Furthermore, the gas analyzer according to claim 1 or 2 which leads the pumping current in the first processing zone, and the pumping current in the second processing zone to operation part, calculates in this operation part, and carries out the operation output of the amount of oxygen of a measured atmosphere, the amount of insufficient oxygen, or the equivalent.

[Claim 4] NOX measured with the value of the amount of oxygen of a measured atmosphere, or the amount of insufficient oxygen, or the equivalent value Gas analyzer given in the amendment claim 3.

[Claim 5] The gas analyzer according to claim 1 to 4 which constituted the mechanical component in one with the gas sensor at least.

[Claim 6] From external measured gas existence space, lead the measured gas containing the measured gas constituents which have the hemoglobin bound oxygen which should be measured to the bottom of a predetermined diffused resistor in the first processing zone, and it is set in the processing zone of this first. After making predetermined oxygen tension control the oxygen tension of the atmosphere in the processing zone of this first by pumping operation of the oxygen by the first electrochemical pump cell, In the second processing zone the bottom of a predetermined diffused resistor -- the second processing zone -- leading -- putting in -- this -- By pumping out oxygen in the second electrochemical pump cell, furthermore, the oxygen tension of this atmosphere In the third processing zone it controls to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement of the amount of measured gas constituents substantially -- making -- further -- the after that and third processing zone -- leading -- this -- this -- by reduction ****'s making the aforementioned measured gas constituents in the atmosphere drawn from the second processing zone decompose, and pumping out the oxygen generated in that case in the third electrochemical pump cell this -- the proofreading method of the gas analyzer which is the proofreading method of a gas analyzer using the gas sensor which detects the pumping

current which flows in the third electrochemical pump cell, makes a standard gas two or more known measured gas constituents, and is characterized by proofreading the pumping current over this as a calibration curve

[Claim 7] As known measured gas constituents, they are H₂O or CO₂ at least besides measured gas constituents. The proofreading method of a gas analyzer according to claim 6 using the included standard gas.

[Claim 8] The proofreading method of the gas analyzer according to claim 6 or 7 which returns to operation temperature and creates the calibration curve by the standard gas before calibration-curve measurement after raising the temperature of a gas sensor 50-degree-C or more fixed time from operation temperature.

[Claim 9] before calibration-curve measurement -- a gas sensor -- a mechanical component -- separating -- first - the proofreading method of the gas analyzer according to claim 6 to 8 which returns a gas sensor to a drive state and creates the calibration curve by the standard gas after connecting a police box power supply between each electrode pair of the third processing zone and passing police box current 1Hz or more fixed time

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention -- NOX etc. -- the gas constituents which should be measured are related with the gas analyzer which measures what has a hemoglobin bound oxygen, and its proofreading method

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to know the concentration of the gas constituents of the request in measured gas from before, various kinds of measuring methods and equipment are proposed. For example, NOX in measured gas, such as combustion gas, As a method of measuring NOX of Rh Reducing is used and the technique of having measured the electromotive force between these two electrodes is known using the sensor which makes it come on the solid electrolyte of oxygen ion conductivity, such as a zirconia, to form Pt electrode and Rh electrode. However, such a sensor is electromotive force not only changing with change of the oxygen density contained in the

combustion gas which is measured gas a lot but NOX. To concentration change, electromotive force change is small and, for the reason, tends to be influenced of a noise. moreover, NOX from the place where reducing gases, such as CO, become indispensable in order to pull out reducing -- general -- a lot of NOX the generated fuel -- the bottom of too little combustion conditions -- the yield of CO -- NOX In order to be less than an yield, there was a fault that measurement was impossible, in the combustion gas formed in the bottom of such a combustion condition.

[0003] moreover, it consists of the electrochemical pump cell of a lot which consists of a Pt electrode and a solid electrolyte of oxygen ion conductivity, a sensor cell and a Rh electrode, and a solid electrolyte of oxygen ion conductivity -- already -- the electrochemical pump cell and sensor cell of a lot -- combining -- the difference of each pump current value -- NOX The method to measure is clarified by JP,63-38154,A, JP,64-39545,A, etc. furthermore, to JP,1-277751,A or JP,2-1543,A It is NOX with the sensor which prepares 2 sets of the electrochemical pump cells and sensor cells of a couple, and consists of one pump cell and sensor cell of a lot. Under the oxygen tension which is not returned While measuring marginal pump current, by the sensor which consists of the pump cell and sensor cell of a lot of another side NOX Marginal pump current is measured under the oxygen tension returned. search for the difference of these marginal pump current, or The sensor which consists of the pump cell and sensor cell of a lot is used, and it is NOX about the oxygen tension in measured gas. It switches to the oxygen tension returned and the oxygen tension which must have been returned, and the method of measuring the difference of the limiting current is proposed.

[0004] However, the above-mentioned NOX It is NOX which the current by the oxygen in which the value of the limiting current is usually included in large quantities in a measurement method occupies most, and makes the purpose. The based current is NOX from the difference of two big current value since it is very small. Small corresponding current value will be calculated. For this reason, in the case where the sensor of a lot is switched and measured, the problem that continuous measurement is impossible or responsibility and precision are inferior etc. arises. Moreover, in the case where 2 sets of sensors are used, if the oxygen density in measured gas changes a lot, when it will be easy to produce an error in measured value and

the oxygen density of measured gas will change a lot, it cannot be used. This is because the oxygen density dependency of the pump current of one sensor differs from the oxygen density dependency of the pump current of the sensor of another side, respectively.

[0005] Furthermore, when the difference arose in aging of the property of 2 sets of sensors, it became an error as it is and the fault which does not bear prolonged use also had it. Thus, the oxygen which exists in measured gas is NOX. On the occasion of measurement of other other measured gas constituents, it is the cause of the problem of the fall of the accuracy of measurement etc.

[0006] For this reason, this invention persons set to Japanese Patent Application No. No. 48551 [seven to] that the above-mentioned problem should be solved. NOX in measured gas The first which comes to allot the measured gas constituents which have a hemoglobin bound oxygen in in-series, and second electrochemical pump cells are used. etc. -- Without receiving influence in the oxygen density in measured gas, or its change, continuously, it was rapid response and it proposed the new measuring method made measurable for a long time at accuracy.

[0007] This new measuring method the measured gas containing the measured gas constituents which have the hemoglobin bound oxygen which should be measured from external measured gas existence space Under a predetermined diffused resistor, lead to the first and second processing zones one by one, and it sets first in the first processing zone, respectively. While controlling the oxygen in atmosphere by the first electrochemical pump cell to predetermined oxygen tension and controlling to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement of the aforementioned amount of measured gas constituents substantially in the second processing zone, it sets in the third processing zone. this -- the oxygen which reduction **** makes decompose and generates the measured gas constituents in the atmosphere drawn from the second processing zone in that case by pumping out in a pumping operation of the oxygen by the third electrochemical pump cell The pump current which flows in this third electrochemical pump cell is detected, and the amount of components of the measured gas in measured gas is calculated from the detection value.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention

requires for the further improvement of the above-mentioned measuring method, and is made into the purpose Even if the oxygen density in measured gas becomes high, while responsibility enables good and measurement exact for a long time continuously, without receiving influence in it Even if it faces measurement of low-concentration measured gas constituents, it is offering the gas analyzer which a high S/N ratio's is obtained and can obtain a big signal change, and its proofreading method.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Namely, according to this invention, from external measured gas existence space, lead the measured gas containing the measured gas constituents which have the hemoglobin bound oxygen which should be measured to the bottom of a predetermined diffused resistor in the first processing zone, and it is set in the processing zone of this first. After making predetermined oxygen tension control the oxygen tension of the atmosphere in the processing zone of this first by pumping operation of the oxygen by the first electrochemical pump cell, In the second processing zone the bottom of a predetermined diffused resistor -- the second processing zone -- leading -- putting in -- this -- By pumping out oxygen in the second electrochemical pump cell, furthermore, the oxygen tension of this atmosphere In the third processing zone it controls to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement of the amount of measured gas constituents substantially -- making -- further -- the after that and third processing zone -- leading -- this -- this -- by reduction ****'s making the aforementioned measured gas constituents in the atmosphere drawn from the second processing zone decompose, and pumping out the oxygen generated in that case in the third electrochemical pump cell this -- with the gas sensor which detects the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell The mechanical component for carrying out the oxygen pumping of the aforementioned first or third processing zone in this gas sensor, this -- with the operation part which calculates the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell to a measured gas value Gas-analyzer ** equipped with the display-output section which displays the value calculated in this operation part, or is taken out to the exterior as electrical output, and the heater mechanical component which heats this gas sensor to predetermined temperature is offered.

[0010] In this invention, it is desirable to lead the pumping current in the

first processing zone and the pumping current in the second processing zone to operation part, to calculate in this operation part, and to carry out the operation output of the amount of oxygen of a measured atmosphere, the amount of insufficient oxygen, or the equivalent. furthermore, measured gas constituents -- NOX it is -- NOX measured with the value of the amount of oxygen which carried out the operation output, or the amount of insufficient oxygen, or the equivalent value an amendment -- things are desirable In addition, it is desirable that the mechanical component is constituted in one with the gas sensor at least.

[0011] Moreover, according to this invention, from external measured gas existence space, lead the measured gas containing the measured gas constituents which have the hemoglobin bound oxygen which should be measured to the bottom of a predetermined diffused resistor in the first processing zone, and it is set in the processing zone of this first. After making predetermined oxygen tension control the oxygen tension of the atmosphere in the processing zone of this first by pumping operation of the oxygen by the first electrochemical pump cell, In the second processing zone the bottom of a predetermined diffused resistor -- the second processing zone -- leading -- putting in -- this -- By pumping out oxygen in the second electrochemical pump cell, furthermore, the oxygen tension of this atmosphere In the third processing zone it controls to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement of the amount of measured gas constituents substantially -- making -- further -- the after that and third processing zone -- leading -- this -- this -- by reduction ****'s making the aforementioned measured gas constituents in the atmosphere drawn from the second processing zone decompose, and pumping out the oxygen generated in that case in the third electrochemical pump cell this -- it is the proofreading method of a gas analyzer using the gas sensor which detects the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell, and two or more known measured gas constituents are made into a standard gas, and the proofreading method of the gas analyzer which proofreads the pumping current over this as a calibration curve is offered

[0012] It sets to the proofreading method of this invention, and they are H₂O or CO₂ at least besides measured gas constituents as known measured gas constituents. It is desirable to use the included standard gas. Moreover, after raising the temperature of a gas sensor 50-degree-C or more fixed time from

operation temperature before calibration-curve measurement, it returns to operation temperature. It is desirable to create the calibration curve by the standard gas. further before calibration-curve measurement a gas sensor -- a mechanical component -- separating -- first -- after passing police box current 1Hz or more fixed time, it is [after connecting a police box power supply between each electrode pair of the third processing zone] desirable to return a gas sensor to a drive state and to create the calibration curve by the standard gas

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gas analyzer of this invention is explained in detail and concretely. First, the gas sensor which is the component which constitutes the gas analyzer of this invention is explained in detail.

[0014] Drawing 3 is NOX of the component which constitutes the gas analyzer of this invention. It is the block diagram showing an example of a sensor, and drawing 3 (a) is flat-surface explanatory drawing, and drawing 3 (b) is important section expansion explanatory drawing in the A-A cross section of drawing 3 (a). As shown in drawing 3, 2 is a sensor element which presents the plate configuration of a ***** long picture, and let the sensor element 2 be the plate of the integral construction which comes to carry out a laminating including two or more precise airtight solid electrolyte layers 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, and 4f of oxygen ion conductivity so that more clearly than drawing 3 (b). In addition, each solid electrolyte layers 4a-4f will be formed by each using the solid electrolyte material of oxygen ion conductivity with well-known zirconia ceramics etc. And the sensor element 2 of this integral construction will be manufactured by really calcinating the laminated material of a non-calcinated solid electrolyte as usual.

[0015] and in the sensor element 2 of this integral construction It is made for the third internal dead air space 8 to be located. the first internal dead air space 6, the second internal dead air space 7, and the third internal dead air space 8 which present the flat-surface gestalt of a rectangle configuration, respectively -- an element nose-of-cam side -- this -- the first internal dead air space 6 -- being located -- an element end face side -- this -- While being formed separately and constituting the first processing zone, the second processing zone, and the third processing zone from a gestalt divided from the outside, respectively In the gestalt which overlap up and down in the

gestalt which became independent for a start [these] in the second and third internal dead air space 6, 7, and 8 It is prepared so that the criteria air introduction path 10 as criteria gas existence dead air space may be prolonged in the longitudinal direction of the sensor element 2, and in the edge by the side of the base of the sensor element 2, you carry out opening of this criteria air introduction path 10, and it is made open for free passage by the atmosphere. Here in addition, the second and third internal dead air space 6, 7, and 8 for a start By covering the corresponding dead air space formed in solid electrolyte 4b in the up-and-down solid electrolyte layers 4a and 4c It is formed in the state where it is located in an abbreviation coplanar, and the criteria air inlet 10 is formed by covering the corresponding dead air space formed in 4d of solid electrolyte layers from the upper and lower sides by solid electrolytes 4c and 4e.

[0016] Moreover, the diffusion limitation path 12 of the first diffusion limitation means slack first which makes external measured gas existence space open the first internal dead air space 6 for free passage Solid electrolyte 4b is cut and lacked, it is prepared so that opening may be carried out to the point of the sensor element 2, and the measured gas which contains NOX as measured gas constituents under a predetermined diffused resistor comes to lead in the first internal dead air space 6 through this first diffusion limitation path 12. Furthermore, a slot-like notch is prepared and the second, the second which constitute the third diffusion limitation means, and third diffusion limitation path 13 and 14 is formed also in the solid electrolyte layer 4b portion located between the first internal dead air space 6 and the second internal dead air space 7, and the solid electrolyte layer 4b portion located between the second internal dead air space 7 and the third internal dead air space 8, respectively. In addition, into these [second], the third diffusion limitation path 13, and 14, the porosity object which consists of an alumina etc. is filled up with and arranged, and the diffused resistor of these paths is made larger than the diffused resistor in the diffusion limitation resistance 12 of the above first. And through the second diffusion limitation path 13, the atmosphere in the first internal dead air space 6 comes to lead in the second internal dead air space 7 under a predetermined diffused resistor, and the atmosphere in the second internal dead air space 7 is further led in the third internal dead air space 8 to the bottom of a predetermined diffused resistor.

[0017] Into the portion exposed in the first [of solid electrolyte film 4a] internal dead air space 6 Touch it, and the first inside pump electrode 16 which consists of a porosity cermet electrode of a rectangle configuration is formed, and further to the outside part of solid electrolyte layer 4a corresponding to this first inside pump electrode 16 The first outside pump electrode 18 which consists of a porosity cermet electrode of the same rectangle configuration is formed, and the first electrochemical pump cell is constituted by these electrodes 16 and 18 and solid electrolyte layer 4a so that it may be touched. And by making desired voltage impress and passing current in the external source 20 of good transformation, between two electrodes 16 of this first electrochemical pump cell, and 18, in the direction of the first outside pump electrode 18 to the first inside pump electrode 16 While being able to pump out the oxygen in the atmosphere in the first internal dead air space 6 to external measured gas existence space, oxygen can be poured in from external measured gas existence space by passing current conversely. in addition, a porosity cermet electrode -- metals, such as Pt, and ZrO₂ etc. -- the first inside pump electrode 16 arranged in the first internal dead air space 6 in contact with measured gas although ceramics will be consisted of -- NOX in measured gas the metal which does not have reducing or it weakened reducing [of a component] -- it is necessary to use - a Pt-Au alloy and ZrO₂ It is desirable to consist of cermets. [for example,]

[0018] furthermore, into the portion exposed in the first [of solid electrolyte layer 4c] internal dead air space 6 Into the portion which it is touched, and the measuring electrode 22 which consists of a first inside pump electrode 16 and same porosity cermet electrode is formed, and is exposed in the criteria air introduction path 10 of this solid electrolyte layer 4c It is touched and the reference electrode 24 which consists of a first outside pump electrode 18 and same porosity cermet electrode is formed. by these measuring electrodes 22, the reference electrode 24, and solid electrolyte film 4c It is constituted, the electrochemical cell, i.e., the electrochemical sensor cell, as an oxygen tension detection means. as everyone knows Based on the oxygen density difference between the atmosphere in the first internal dead air space 6, and the criteria air in the criteria air introduction path 10 (atmosphere), the electromotive force generated between a measuring electrode 22 and a reference electrode 24 by measuring with a potentiometer 26 The oxygen tension of the atmosphere in the first internal dead air space 6 is detected.

And it is based on the value of the oxygen tension of the atmosphere in the first internal dead air space 6 detected with this potentiometer 26. The voltage of the source 20 of good transformation is controlled, and the pump operation of the first electrochemical pump cell is controlled so that the oxygen tension of the atmosphere in the first internal dead air space 6 therefore serves as low predetermined value sufficient in the ability of oxygen tension to be controlled in the second next internal dead air space 7.

[0019] On the other hand, so that it may be located in the second internal dead air space 7 on solid electrolyte layer 4c Touch it and the second inside pump electrode 28 which consists of a first inside pump electrode 16 and same porosity cermet electrode is formed. moreover, into the portion exposed in the criteria air introduction path 10 of solid electrolyte layer 4c corresponding to this inside pump electrode 28 The second outside pump electrode 30 which consists of a first outside pump electrode 18 and same porosity cermet electrode is formed, and the second electrochemical pump cell is constituted by these inside pump electrode 28, the outside pump electrode 30, and solid electrolyte layer 4c. And by making desired voltage impress by external DC power supply 32, and passing current from the second outside pump electrode 30 side to the second inside pump electrode 28 side between two electrodes 28 of this second electrochemical pump cell, and 30 Measured gas constituents (NOX) are substantially controlled for the oxygen tension of the atmosphere in the second internal dead air space 7 by the low oxygen tension value which does not have influence in the bottom of the situation that reduction **** must have been decomposed, substantially to measurement of the amount of measured gas constituents.

[0020] Furthermore, it is touched and the third inside pump electrode 36 of a rectangle configuration is formed in the solid electrolyte layer 4c portion then, exposed in the third internal dead air space 8. this third inside pump electrode 36 -- measurement-ed -- gas constituents -- NOX Rh and ZrO₂ as ceramics which are the metal which may be returned It consists of becoming porosity cermets. from -- thereby NOX which exists in the atmosphere in the third internal dead air space 8 NOX which may be made to return While functioning as a reduction catalyst, corresponding to the inside pump electrode 36, between the third outside pump electrodes 38 arranged in the criteria air introduction path 10 When fixed voltage is made to impress by DC power supply 34, the oxygen in the atmosphere in the third internal dead

air space 8 is pumped out in the criteria air introduction path 10. Therefore, the third electrochemical pump cell is constituted by the third inside pump electrode 36, the third outside pump electrode 38, and solid electrolyte layer 4c here. And the pump current which flows by the pump operation of this electrochemical pump cell is detected by the ammeter 40. In addition, said constant-voltage (direct current) power supply 34 is restricted NOX by the third diffusion limitation path 14. It puts under an inflow and is NOX of the third electrochemical pump cell. The voltage of the size which gives the limiting current can be impressed now to the pumping of the oxygen generated at the time of decomposition.

[0021] In addition, in the sensor element 2, the heater 42 made to generate heat by the electric supply from the outside is laid underground in the form inserted from the upper and lower sides in the solid electrolyte layers 4e and 4f. Moreover, although illustration is not carried out, in order to obtain the electric insulation with the solid electrolyte layers 4e and 4f, ceramic layers, such as an alumina, are formed in the vertical side of this heater 42 in the thin layer. The heater 42 is continued and arranged in the third whole internal dead air space 8 from the first internal dead air space 6, as shown in drawing 3 (b). and by this When these interior dead air space 6, 7, and 8 is heated by predetermined temperature, respectively, for a start, the second and third electrochemical pump cells are heated to temperature respectively predetermined, of course also in an electrochemical sensor cell, and it is held.

[0022] Therefore, if it is in the sensor element 2 of such composition, the point side is arranged in measured gas existence space, and measured gas passes along the first diffusion limitation path 12 established in the sensor element 2, and is led by this in the first internal dead air space 6 to the bottom of a predetermined diffused resistor. And the measured gas drawn in the first internal dead air space 6 receives a pumping operation of the oxygen caused by making predetermined voltage impress between two electrodes 16 which constitute the first electrochemical pump cell, and 18, and it is controlled so that the oxygen tension becomes a predetermined value.

[0023] In addition, in order to make the oxygen tension of the atmosphere in the first internal dead air space 6 into a predetermined value, based on the Nernst's equation known well, the electromotive force between the measuring electrodes 22 and reference electrodes 24 in an electrochemical sensor cell is measured with a potentiometer 26, and the technique of

controlling two electrodes 16 of the first electrochemical pump cell and the voltage (adjustable voltage 20) impressed among 18 is adopted. Namely, what is necessary is just to control the voltage of the first electrochemical pump cell to become the electromotive force equivalent to the difference of the predetermined oxygen density in the first internal dead air space 6, and the oxygen density of criteria air. Here, when the first diffusion limitation path 12 impresses voltage to the first electrochemical pump cell, the oxygen in measured gas narrows down the amount which carries out a diffusion inflow to measurement space (first internal dead air space 6), and it is carrying out the work which suppresses the current which flows in the first electrochemical pump cell. In addition, when the oxygen density in measured gas is higher than predetermined, oxygen is pumped out by oxygen pumping operation of the first electrochemical pump cell, on the other hand, or the oxygen density in measured gas is lower than predetermined, in the case of zero, an oxygen pumping operation of the first electrochemical pump cell will pour oxygen from outer space, it will carry out, and the oxygen tension of the atmosphere in the first processing zone will be controlled to predetermined oxygen tension.

[0024] Moreover, it also sets [in the first internal dead air space 6] heating by external measured gas, and under the heating environment according to a heater 42 further, and is NOX in atmosphere at the inside pump electrode 16 or a measuring electrode 22. State under the oxygen tension which is not returned, for example, $\text{NO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, The situation under the oxygen tension in which a reaction does not occur is formed. When it is ** and NOX in measured gas (atmosphere) is returned in the first internal dead air space 6, it is NOX in the third [next] internal dead air space 8. Are because exact measurement becomes impossible and it sets in this meaning. It sets in the first internal dead air space 6, and is NOX. It is NOX at the component (here metal component of the inside pump electrode 16 or a measuring electrode 22) which participates in reduction. It is necessary to form the situation which must have been returned.

[0025] For this reason, to the second internal dead air space 7, so that the oxygen tension of the atmosphere of the interior can always be made into a low fixed oxygen tension value The second electrochemical pump cell (4c, 28, 30) is prepared. by this pump operation Even if the oxygen tension of the atmosphere drawn changes from the first internal dead air space 6 according

to the oxygen density of measured gas The oxygen tension of the atmosphere in the second internal dead air space 7 can always be made into a low fixed value, and, thereby, it is NOX. It is controllable to the low oxygen tension value which does not have influence in measurement substantially.

[0026] In addition, it sets in this second internal dead air space 7 under the heating environment at heating by external measured gas, or a heater 42 as well as the inside of the first internal dead air space 6, and is NOX in atmosphere at the second inside pump electrode 28. The state under the oxygen tension which is not returned is formed. For this reason, even if it is in the second inside pump electrode 28, like the first inside pump electrode 16 or a measuring electrode 22, there is reducing [no / to measured gas], or the electrode quality of the material which weakened reducing will be used.

[0027] The measured gas by which oxygen tension was controlled in the second internal dead air space 7 as mentioned above passes along the third diffusion limitation path 14, and is led in the third internal dead air space 8 to the bottom of a predetermined diffused resistor. And the measured gas drawn in this third internal dead air space 8 Between the third inside pump electrodes 36 and the third outside pump electrodes 38 which constitute the third electrochemical pump cell By making predetermined voltage impress in the direction in which oxygen is pumped out of the third internal dead air space 8 at the criteria air introduction path 10 side Receive a pumping operation of oxygen and this sets in the third internal dead air space 8. An oxygen density is made to fall further in the three phase interface of the third inside pump electrode 36 especially, and it is NOX. It sets around the inside pump electrode 36 which functions also as a reduction catalyst, and is NOX. It is controlled by the state where it is returned. At this time, the current which flows in the third electrochemical pump cell is NOX at the oxygen density and the third inside pump electrode 36 in the atmosphere in the oxygen density 7 in the atmosphere led to the third internal dead air space 8, i.e., the second internal dead air space. Although it becomes a value proportional to the sum with the oxygen density which it was returned and was generated The current which flows in the third electrochemical pump cell since the oxygen density in the atmosphere in the second internal dead air space 7 is uniformly controlled by the second electrochemical pump cell is NOX. It will be proportional to concentration. And the NOX Concentration is NOX restricted at the third diffusion limitation path 14. It corresponds to the

amount of diffusion and is NOX in this way. Measurement of concentration is attained.

[0028] Drawing 4 is NOX of the component which constitutes the gas analyzer of this invention. It is cross-section explanatory drawing showing the modification of a sensor. Unlike the example of drawing 3 , in the modification shown in drawing 4 , the second internal dead air space 7 and the third internal dead air space 8 are unified. It considers as the interior dead air space 9 of coalesce which consists of one slit flat space. second inside pump electrode 28 there The reference electrode 24 of the electrochemical sensor cell which it reaches, and the third inside pump electrode 36 is allotted, and is arranged in the criteria air introduction path 10, The feature is in ***** by which the second outside pump electrode 30 in the second electrochemical pump cell and the third outside pump electrode 38 in the third electrochemical pump cell are constituted from one community pole 44.

[0029] The interior dead air space 9 of coalesce consists of this modification including the second processing zone and the third processing zone. The measured gas drawn from the first internal dead air space 6 through the second diffusion limitation path 13 By receiving the pump action of the oxygen by the second electrochemical pump cell which consists of a second inside pump electrode 28 allotted to the entrance-side part of the interior dead air space 9 of coalesce, a second outside pump electrode 30, and solid electrolyte layers 4a, 4b, and 4c While being made to control by the low fixed oxygen tension value, it is spread under the predetermined diffused resistor specified in the slit flat space of this interior dead air space 9 of coalesce. It results in the third electrochemical pump cell arranged at the back flank grade of this interior dead air space 9 of coalesce. there Measured gas-constituents slack NOX While reduction is performed by the third inside pump electrode 36 By performing pumping of the oxygen from this third inside pump electrode 36 to the third outside pump electrode 38, the pump current of the third electrochemical pump cell is detected by the ammeter 40.

[0030] Next, the gas analyzer concerning this invention incorporating a gas sensor which was described above is explained. Drawing 1 is the block diagram showing an example of the composition of the gas analyzer concerning this invention, and the gas analyzer concerning this invention A gas sensor 100 and the mechanical component 101 which carries out the oxygen pumping of this gas sensor 100, The operation part 102 which

calculates the pumping current which flows in the electrochemical pump cell of a gas sensor 100 to a measured gas value, It consists of fundamentally the display-output section 103 which displays the value calculated by operation part 102, or is taken out to the exterior as electrical output, and a heater mechanical component 104 which heats a gas sensor 100 to predetermined temperature.

[0031] Although it has the function to calculate the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell to a measured gas value in operation part 102 here By introducing the pumping current (I_{p1}) in the first processing zone, and the pumping current (I_{p2}) in the second processing zone, and calculating by this operation part 102 further, in operation part 102 It is desirable to carry out the operation output of the amount of oxygen in measured gas, the amount of insufficient oxygen, or the equivalent. Here, specifically as the equivalent of measured gas, the rate of hyperoxia (λ value) or an air-fuel ratio (A/F value) can be mentioned. It can ask for this based on $(A \cdot I_{p1} + B \cdot I_{p2} + C \cdot I_{p3})$ being proportional to the total amount of oxygen in measured gas. In addition, A, B, and C are constants, respectively and I_{p3} is the pumping current which flows in the third electrochemical pump cell, i.e., the pumping current in the third processing zone.

[0032] and this invention -- setting -- the value of the amount of oxygen in measured gas, or the amount of insufficient oxygen, or an equivalent value -- NOX in measured gas concentration -- an amendment -- things are desirable in this case, NOX it is desirable to use the value which calculated concentration based on $(I_{p1} + I_{p2} + I_{p3})$ as the amount of oxygen of an amendment sake, the amount of insufficient oxygen, or the equivalents (the rate of hyperoxia, air-fuel ratio, etc.), and it is simple --like (I_{p1}) $(I_{p1} + I_{p2})$, it may be based and the calculated value may be used For example, it depends for the pumping current (I_{p3}) in the third processing zone on the oxygen density in measured gas. As shown in drawing 6 , it is NOX in measured gas by the oxygen density in measured gas. When concentration is high, it changes somewhat. then -- beforehand -- the dependence of pumping current (I_{p3}) and the oxygen density in measured gas -- measuring -- this measurement data -- operation part 102 -- incorporating -- NOX in measured gas concentration -- an amendment -- things are desirable in addition, the dependency of a NOX density measurement value [in / the equivalents (the rate of hyperoxia, air-fuel ratio, etc.) then reducing gas, an inert gas, and a

oxidizing gas / as other examples / for a horizontal axis] although drawing 6 explained the amendment about an oxygen dependency as an example -- an amendment -- things are also possible

[0033] Drawing 2 is the block diagram showing other examples of the composition of the gas analyzer concerning this invention. By the gas analyzer shown in drawing 2 , composition when receiver units, such as operation part, are separated is indicated to be a gas sensor. A gas sensor 100, The mechanical component 101 which carries out the oxygen pumping of the gas sensor 100, and the amplifier 105 which amplifies the pumping current acquired by the mechanical component 101 are arranged in one. The sensor probe 110 is constituted and the receiver unit 120 which consists of operation part 102, the display-output section 103, and a heater mechanical component 104 is arranged in the position distant from this sensor probe 110.

[0034] Drawing 5 is the gas analyzer which materialized the gas analyzer shown in drawing 2 as a block diagram. Setting to drawing 5 , a gas analyzer 50 is the measured gas induction 60 and NOX. It consists of detecting elements 70. In the measured gas induction 60, the gas intake 63 and the gas exhaust port 64 are formed in the method of point one end of the cylindrical shape-like probe 62. Grids 65 and 66 are formed in the gas intake 63 and the gas exhaust port 64 at intervals of predetermined, respectively. In the probe 62, the inner tube 67 which has flange 67a is formed a probe 62 and in the shape of a concentric circle. And as the arrow in drawing shows, the measured gas taken in from the gas intake 63 invades through the interior of an inner tube 67, returns between an inner tube 67 and probes 62 at the edge of an inner tube 67, and is discharged out of a probe 62 from the gas exhaust port 64.

[0035] NOX A detecting element 70 is NOX in the detecting-element main part 72. The sensor unit 73 is contained and it is constituted. NOX The sensor unit 73 is NOX of a tabular. While making it expose to an end and forming a sensor 74, in the other end, it is NOX. It unified by meanses, such as a screw lump, and the terminal block 75 used for taking electrical installation with the exterior of a sensor 74 is formed. In the periphery section of the edge of the detecting-element main part 72, they are the measured gas induction 60 and NOX. The flange 77 for connecting a detecting element 70 is formed. In the pars intermedia of the detecting-

element main part 72, it is NOX about proofreading gas. The proofreading gas intake 78 for supplying a sensor 74 is formed. Moreover, NOX of the detecting-element main part 72 The flange 79 and lid 80 for containing a terminal block 75 are formed in the edge in which the sensor 74 was formed, and the edge of an opposite side. And the wiring mouth 81 for deriving the electrode from a terminal block 75 etc. to the exterior (wiring of the below-mentioned mechanical component etc.) is formed in the side of a flange 79. Moreover, NOX The gas-seal section by O ring 82 is prepared in the sensor unit 73 so that measurement gas may not leak to a terminal block 75. In addition, in a terminal block 75, they are a terminal block 75 and NOX. It is NOX about the sensor unit 73. The terminal screw 86 fixed to a detecting element 70 is attached.

[0036] This mechanical component 85 is electrically connected to the receiver 90 containing operation part, the display-output section, etc. by equipping this terminal block 75 with the mechanical component 85 containing amplifier, and it is NOX. The pumping, the predetermined operation, and a display and an output of a sensor 74 are performed. Thus, electrical noise can be reduced by constituting a mechanical component in one near the gas sensor by amplifying the pumping current in a mechanical component with amplifier, and leading to operation part.

[0037] Moreover, in the gas analyzer of this invention, it is desirable to measure the pumping current (I_{p3}) over two or more known amounts of measured gas constituents, to create a calibration curve, and to proofread this gas analyzer. That is, the data of pumping current (I_{p3}) to two or more known amounts of measured gas constituents are accumulated to the operation circles of a gas analyzer, and it is made to perform the conversion in the amount of measured gas constituents from the pumping current (I_{p3}) of the measured gas constituents made into the purpose, and proofreading to them based on this data. For example, as shown in drawing 7 , it can carry out by measuring using the proofreading gas (standard gas) of each concentration a, b, and c, searching for the pumping current at that time (I_a , I_b , I_c), respectively, and creating a calibration curve. a calibration curve -- a primary straight line -- or -- double -- it becomes degree curve etc. and it is also possible in operation part to create a calibration curve automatically Moreover, it is still more desirable to also measure the oxygen dependency or equivalent dependency indicated previously, and to amend a calibration

curve.

[0038] The gas analyzer of this invention is H₂ O and CO₂ at least besides the known measured gas constituents concerned as known measured gas constituents (proofreading gas) used in that case although it is desirable to proofread using a calibration curve as mentioned above. It is desirable to use the gas containing any one kind of gas constituents. That is, as shown in drawing 8, it is H₂ O or CO₂. If the proofreading gas which is not included is used, it will arise that the generating electromotive force of a solid electrolyte becomes low, and pumping current (Ip3) increases, occasionally become unstable, and the reliability over the numeric value of the gas concentration which should be measured falls. On the other hand, they are H₂ O and CO₂ at least. If the proofreading gas containing any one kind of gas constituents is used, pumping current (Ip3) will be stabilized. Although this reason is unknown, what is depended on change of the surface state of the electrode of a solid electrolyte or stabilization is presumed. H₂ O and CO₂ As an addition, it is each or a total amount, and more than 0.1vol% is desirable and more than 1vol% is still more desirable.

[0039] Moreover, in the gas analyzer of this invention, on the electrode of the solid electrolyte which constitutes an electrochemical pump cell at the predetermined stage before use and after use, CO, OH, or the poisoning nature matter adsorbs superfluously, and the analysis precision of a gas analyzer may be reduced. Then, in a gas analyzer, before measuring a calibration curve, it is desirable to desorb the poisoning nature matter etc. from the electrode of a solid electrolyte, to make an electrode into a normal state and to proofread it. As the desorption method, it divides roughly and elevated-temperature-izing and the impressed current of a sensor are mentioned. That is, after raising the sensor equipped with the electrochemical pump cell to 50 degrees C or more fixed time from the operation temperature, it returns to operation temperature, and the method of creating the calibration curve by proofreading gas is used preferably (the elevated-temperature-ized method of a sensor). Here, time to hold a sensor to elevated-temperature-ization is enough in about about 10 minutes. moreover -- as the impressed-current method of a sensor -- a sensor -- from a mechanical component -- separating -- first - after connecting a police box power supply between each electrode pair of the third processing zone, for example, passing police box current 1Hz or more fixed time, a sensor is

returned to a drive state and the method of creating the calibration curve by proofreading gas is also used preferably Here, time to pass police box current is enough in about about 10 minutes.

[0040] As mentioned above, although this invention has been explained concretely, it is needless to say that this invention may be carried out in the mode which added various change, correction, improvement, etc. based on this contractor's knowledge, and unless the mode of still such operation deviates from the meaning of this invention, it should be understood that it is what belongs under the category of this invention.

[0041]

[Effect of the Invention] NOX which is made into the purpose according to the gas analyzer and the proofreading method of this invention as explained above etc. -- stable pumping current and stable electromotive force corresponding to concentration of measured gas can be obtained, and measured gas-constituents concentration can be measured correctly Moreover, even if measurement with it is possible and it moreover faces measurement of low-concentration measured gas constituents continuously, without receiving influence in it even if the oxygen density of measured gas becomes high, a high S/N ratio is obtained, and a big signal change can be obtained. [it is rapid response and exact for a long time]

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram showing an example of the composition of the gas analyzer concerning this invention.

[Drawing 2] It is the block diagram showing other examples of the composition of the gas analyzer concerning this invention.

[Drawing 3] NOX of the component which constitutes the gas analyzer of this invention It is the block diagram showing an example of a sensor, and is important section expansion explanatory drawing [in / the A-A cross section of (a) / (a) and / in (b)]. / flat-surface explanatory drawing

[Drawing 4] NOX of the component which constitutes the gas analyzer of this invention It is cross-section explanatory drawing showing the modification of a sensor.

[Drawing 5] It is the gas analyzer which materialized the gas analyzer shown in drawing 2 as a block diagram.

[Drawing 6] It is the graph which shows the relation between the oxygen

density in measured gas, and pumping current (Ip3).

[Drawing 7] It is the graph which shows a calibration curve.

[Drawing 8] H₂ O in proofreading gas, and CO₂ It is the graph which shows the relation between a content and pumping current (Ip3).

[Description of Notations]

2 -- A sensor element, 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f -- Solid electrolyte layer, 6 [-- The third internal dead air space, 9 / -- Interior dead air space of coalesce,] -- The first internal dead air space, 7 -- The second internal dead air space, 8 10 [-- The second diffusion limitation path,] -- A criteria air introduction path, 12 -
- The first diffusion limitation path, 13 14 [-- The first outside pump electrode,] -- The third diffusion limitation path, 16 -- The first inside pump electrode, 18 20 [-- A reference electrode, 26 / -- Potentiometer,] -- The source of good transformation, 22 -- A measuring electrode, 24 28 [-- The third inside pump electrode,] -- The second inside pump electrode, 30 -- The second outside pump electrode, 36 38 [-- A community pole, 50 / -- Gas analyzer,] -- The third outside pump electrode, 42 -- A heater, 44 60 [A detecting element, 62 -- Probe,] -- Measured gas induction, 70 -- NOX 63 [-- A flange, 67 / -- Inner tube,] -- Gas intake, 64 -- A gas exhaust port, 67a 72 [A sensor unit, 74 -- NOX Sensor,] -- A detecting element main part, 73 -- NOX 75 [-- Proofreading gas intake, 79 / -- Flange,] -- A terminal block, 77 -- A flange, 78 80 [-- An O ring, 85 / -- A mechanical component, 86 / -- Terminal screw,] -- A lid, 81 -- A wiring mouth, 82 90 [-- A mechanical component, 102 / -- Operation part, 103 / -- The display-output section, 104 / -- A heater mechanical component, 105 / -- Amplifier, 110 / -- A sensor probe, 120 / -- Receiver unit.] -- A receiver, 100 -- A gas sensor, 101